

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006716

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-105439  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 5 4 3 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

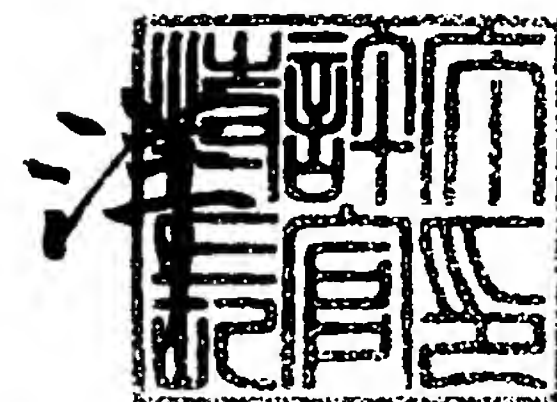
J P 2 0 0 4 - 1 0 5 4 3 9

出 願 人  
Applicant(s): 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P2003644
【提出日】	平成16年 3月31日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	C08G 73/00 C08L 79/00
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】	丸山 司
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】	関根 優子
【特許出願人】	
【識別番号】	000006714
【氏名又は名称】	横浜ゴム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100099759
【弁理士】	
【氏名又は名称】	青木 篤
【電話番号】	03-5470-1900
【選任した代理人】	
【識別番号】	100077517
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石田 敬
【選任した代理人】	
【識別番号】	100087413
【弁理士】	
【氏名又は名称】	古賀 哲次
【選任した代理人】	
【識別番号】	100082898
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西山 雅也
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	209382
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9801418

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) アニリン又はアニリン誘導体を重合させて得られるポリアニリン、(B) スルホン酸及び／又は(C) プロトン酸基を有する有機重合体、(D) チオール化合物及び／又はジチオール化合物並びに(E) スルホン酸(B)、プロトン酸基を有する有機重合体(C) 並びにチオール化合物及び／又はジチオール化合物(D) を溶解する有機溶媒を含んでなる、有機溶媒(E) に安定的に分散した導電性ポリアニリン分散液を、導電基板上に塗布して得られる導電基板。

【請求項 2】

透明導電膜と金属酸化物半導体多孔質膜からなる光電極と、この光電極に対向して配置された対向電極から構成され、両電極間に酸化還元対を含む電解質層が介在する光電変換素子において、対向電極を請求項 1 に記載の導電基板で構成した光電交換素子。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の光電交換素子の金属酸化物半導体多孔質膜に、光増感色素を担持させて成る色素増感太陽電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性ポリアニリン分散液から形成された導電性基板並びにその基板を用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池

【技術分野】

【0001】

本発明は有機溶媒に分散性で電気導性の高い導電性ポリアニリンの分散液から形成された導電性基板並びにそれを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

アニリン又はアリニン誘導体は化学酸化重合することによって、電解質イオンをドーパントとして含む導電性高分子が得られることは知られている。しかしながら、導電性ポリアニリンは、一般に、有機溶媒に不溶性であり、また不融性でもあるため、成形加工性に劣り、その応用開発が困難であった。然るに、界面活性構造をもったアニリンもしくはその誘導体又は界面活性剤とアニリンとの塩を重合して有機溶媒に可溶性のポリアニリン又はポリアニリン誘導体を得ることが報告されている（特許文献1）。しかしながら、このポリアニリン又はポリアニリン誘導体の有機溶媒への溶解性は必ずしも高くなく、更に溶解性の高いポリアニリンの製造方法が求められている。また置換又は非置換のポリアニリン、プロトン酸及び有機溶媒からなる導電性高分子組成物が報告されているが（特許文献2）、アニリンの重合時の酸化剤／アニリン（モル比）が0.5であるため、ポリアニリンの収率は30～40%であるという問題があり、酸化剤／アニリン（モル比）を1.0以上にすると分散安定性が不十分であった。またアニリンの側鎖に置換基を導入することにより、溶解性の向上が図られているが、汎用品ではなく、低収率、導電性が低下するため好ましくない。

【0003】

光電変換素子は光電極と対極から構成されており、従来、対極として、透明導電膜上に白金を真空蒸着法で蒸着させた膜が積層された電極が用いられている。しかしながら、真空蒸着法には高価な真空設備が必要であり、しかも基板の大きさが非常に制限されてしまうため、大面積基板上に白金層を積層させることは困難であった。

【0004】

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらが開発したもので、有機材料を用いた太陽電池の中では光電変換効率が高く、シリコン系太陽電池と比較して、製造コストが安いなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。図1に本発明に従った色素増感太陽電池の代表に構成一例を示す。色素増感型太陽電池の代表的な例としては、ルテニウム錯体色素増感型二酸化チタン太陽電池が挙げられる。以下、このルテニウム錯体色素増感型二酸化チタン太陽電池を例にとり電池の構成を説明すると、ガラスなどの透明基板11の一面に透明導電膜12が形成され、この透明導電膜12の上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素（ルテニウム錯体色素）が担持された酸化物半導体多孔質膜13が形成され、光電極14となっている。光電極14に対向して対向電極15が配置されており、上記光電極14と対向電極15との間には、ヨウ素／ヨウ素イオンなどのレドックス対を含む非水溶液からなる電解液が満たされた電解質層16が設けられている。

【0005】

この色素増感太陽電池においては、太陽光などの光が透明基板11側から入射されると、光電極14と対向電極15との間に起電力が生じ、光電極14から対向電極15に電子が流れ、発電が行われる。対向電極15は、金属板などの導電性基板又はガラス板などの非導電性基板上に白金、金、炭素などの導電膜を形成したもの又はガラス板などの非導電性基板上にスズをドーブした酸化インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物膜、白金、金、炭素などの導電膜を順次積層したものが用いられる。特に白金は対向電極15から電解質16への電子移動を円滑に行える触媒作用が大きいいため、白金薄膜を有する対向電極15が多く用いられる。

#### 【0006】

白金薄膜を有する対向電極15は、従来、真空蒸着法又はスパッタリング法によって基板上に白金薄膜を形成させることによって得られる(特許文献3及び4)。しかしながら、白金は金よりも高価な貴金属であり、スパッタリング法や真空蒸着法によって白金薄膜を有する対向電極15を形成した場合、材料の消費において無駄が多く、生産性が低く、真空設備を必要とし、設備費も高く、製造コストが高くなる。また、白金薄膜を有する対向電極15は、塩化白金酸溶液等の白金溶液に基板を浸漬し、基板上に白金溶液を塗布した後、焼成処理する方法や白金溶液をスプレー法にて基板に塗布した後、焼成処理することによっても形成される。浸漬法、スプレー法ともに真空設備を必要しないため簡便な方法と言えるが、基板上に塗布された白金溶液を白金薄膜に変換するためには400℃程度の焼成処理が必要であり、熱に弱い基板には適用できないという欠点があった。

#### 【0007】

また、白金薄膜の代わりに導電性高分子薄膜を形成させた対向電極も報告されている(特許文献5)。導電性高分子薄膜を形成させる方法としては、電解重合法により基板上に導電性高分子薄膜を形成させる方法や導電性高分子分散液又は溶液を基板上に塗布する方法が挙げられる。ここで言う導電性高分子溶液は、導電性高分子微粒子が溶媒中に分散している状態と導電性高分子が溶媒中に溶解している状態とが混在しているものを、便宜上導電性高分子溶液としている。電解重合法は、使用できる基板が導電基板に制限されることや使用可能な基板面積に制限があるため基板上に大面積な導電性高分子薄膜を形成させることは困難である。また、導電性高分子微粒子分散液または導電性高分子溶液としては、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)水分散液(バイエル社製バイトロンP)、ポリアニリン水溶液(三菱レイヨン(株)製アクアセープ)等が挙げられるが、単量体の合成が煩雑であった。また、ポリアニリン溶液としては、ポリアニリンのN-メチルピロリドン溶液が報告されているが、溶液調製法が煩雑であることやポリアニリン溶液から得られるポリアニリン薄膜が絶縁体であり、ドーピングにより導電体へと変換する操作が必要となり簡便ではなかった(特許文献7及び8)。また、導電性ポリアニリンの有機溶媒分散液は、前記特許文献1や特許文献6で報告されているが、有機溶媒に対する分散性が必ずしも高くないこと(特許文献1)や分散液の調製法が煩雑であった。また、上記導電性高分子微粒子分散液または導電性高分子溶液から形成された導電性高分子薄膜は、白金薄膜ほどの性能を示さなかった。

#### 【0008】

【特許文献1】特開平6-279584号公報

【特許文献2】特開2003-176409号公報

【特許文献3】特開2000-173680号公報

【特許文献4】特開2000-36330号公報

【特許文献5】特開平7-226527号公報

【特許文献6】特開2003-277500号公報

【特許文献7】特開平3-28229号公報

【特許文献8】米国特許第5728321号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

従って、本発明の目的は安価かつ高収率で容易に得ることができる、有機溶媒に安定的に分散した導電性ポリアニリンの分散液を用いて白金薄膜を有する従来の対向電極と同等以上の性能を有する導電基板を提供することにある。

#### 【0010】

本発明の目的は、また、白金薄膜を有する対向電極と同等の性能を有しながら、製造コストが安価かつ低温下で形成できる対向電極及びこの対向電極を組み込んだ色素増感太陽電池を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】



#### 【0011】

本発明に従えば、(A) アニリン又はアニリン誘導体を重合させて得られるポリアニリン、(B) スルホン酸及び／又は(C) プロトン酸基を有する有機重合体、(D) チオール化合物及び／又はジチオール化合物並びに(E) スルホン酸(B)、プロトン酸基を有する有機重合体(C)並びにチオール化合物及び／又はジチオール化合物(D)を溶解する有機溶媒を含んでなる、有機溶媒(E)に安定的に分散した導電性ポリアニリン分散液を、表面に透明導電膜を有する基板上に塗布して得られる導電基板が提供される。

#### 【0012】

本発明に従えば、また、透明導電膜と金属酸化物半導体多孔質膜からなる光電極と、この光電極に対向して配置された対向電極から構成され、両電極間に酸化還元対を含む電解質層が介在する光電変換素子において、対向電極を請求項1に記載の導電基板で構成した光電交換素子が提供される。

#### 【0013】

本発明に従えば、更に請求項2に記載の光電交換素子の金属酸化物半導体多孔質膜に、光増感色素を担持させて成る色素増感太陽電池が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、安価にかつ高収率で容易に製造できる有機溶媒に安定に分散した導電性ポリアニリン分散液を用いることによって、導電基板を得ることができ、この導電基板は従来の白金薄膜を有する対向電極と同等以上の性能を生ずる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

本発明者は、先きにアニリン又はアニリン誘導体から、ポリアニリン(A)を製造する際に、有機スルホン酸(B)及び／又はプロトン酸基を有する高分子重合体(C)の存在下に、及びチオール化合物及び／又はジスルフィド化合物(D)を共存させて酸化重合することにより、有機溶媒に安定的に分散できる導電性ポリアニリンを高収率で合成することを可能にした。本発明者らは更に研究を進め、このポリアニリン分散液を、透明導電性ガラス基板であるITOガラス(ガラス一面にスズドープ酸化インジウムの透明導電膜が形成されているガラス)基板上に塗布、乾燥し、ITOガラス基板上にポリアニリン(PAn)導電膜を積層したITO-PAn電極を作製することに成功し、またこのITO-PAn電極を対極とした色素増感太陽電池は、ITOガラスのみを対極としたセルと比較して、短絡電流、開放電圧が大きくなり、発電効率が高くなることを見出した。

#### 【0016】

本発明に係る導電性ポリアニリン分散液を構成するポリアニリン(A)は、通常、アニリンもしくはその誘導体又はこれらの任意の混合物を酸化重合することによって得られる。アニリン誘導体としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基を置換基として有するアニリン誘導体が例示できる。好ましくは炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシアルキル基を置換基として有するアニリン誘導体が例示できる。

#### 【0017】

アニリンの酸化重合のための酸化剤としては、上記アニリン又はその誘導体を重合し得うるものであれば特に限定はなく、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸類、過酸化水素、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過酸化水素-第一鉄塩等のレドックス開始剤等が好ましく用いられる。これら酸化剤は単独で使用しても2種以上併用してもよい。これら酸化剤の用いる量としては、上記アニリン又はその誘導体を酸化重合し得うる量であれば特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モルに対して好ましくは0.01～10モル、より好ましくは0.1～5モルである。

#### 【0018】

本発明においては、アニリン又はその誘導体の酸化重合に際して、スルホン酸（B）及び／又はプロトン酸を有する有機高分子化合物（C）の存在下に、チオール化合物及び／又はジスルフィド化合物（D）を共存させ、重合は水層及び有機層の混合層で実施する。

#### 【0019】

本発明において使用するスルホン酸（B）としては従来からアニリンの酸化重合に使用されている任意のスルホン酸を用いることができ、具体的には一つ又は複数のスルホン酸基を有する脂肪族又は芳香族スルホン酸及びこれらの塩であり、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、アルキルアリールスルホン酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、高級脂肪酸エステルのスルホン酸、（ジ）アルキルスルホコハク酸、高級脂肪酸アミドのスルホン酸、カンファースルホン酸及びこれらの塩類をあげることができる。これらのスルホン酸の使用量には特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モル当り0.01～5モル使用するのが好ましく、0.1～3モル使用するのが更に好ましい。前記重合に際しては、スルホン酸を加えて、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸などの無機酸、m-ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸などの有機酸等のプロトン酸を必要に応じて添加してもよい。

#### 【0020】

本発明において使用するプロトン酸基を有する水不溶性有機高分子化合物（C）は、プロトン酸基を有する複数の側鎖と有機溶媒に対して親和性を示す複数の側鎖が主鎖に結合した構造のものである。プロトン酸基は側鎖末端に限らず、側鎖の途中に複数存在していてもよい。プロトン酸基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、硫酸基が挙げられ、好ましくはスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基である。プロトン酸基を有する水不溶性高分子化合物としては、上記構造を満たしていれば時に限定されないが、プロトン酸基を有するエチレン系不飽和モノマーと有機溶媒に対して親和性を示す側鎖を有するエチレン系不飽和モノマーとの共重合体を挙げることができる。プロトン酸基を有するエチレン系不飽和モノマーとしては、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸基、メタリルスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルー1-スルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパンー1-メチルー1-スルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパンー1-スルホン酸、4-メタクリロイルオキシブタンー1-スルホン酸、2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノエチルヘキシル、マレイン酸ヒドロキシプロピル、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、りん酸エチル（メタ）アクリレート、りん酸ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、りん酸プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。また、これらプロトン酸基を有するエチレン系不飽和モノマーのプロトン酸基がアンモニウム基、アルカリ金属塩もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい。有機溶媒に対して親和性を示す側鎖を有するエチレン系不飽和モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、（メタ）アクリロニトリル及び炭素数1～30で、ヘテロ原子を含んでも良い炭化水素基を有するスチレン誘導体、（メタ）アクリル酸エステル誘導体、（メタ）アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、カルボン酸ビニルエステル誘導体を挙げることができる。上記共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。上記重合体は公知の重合法を用いることにより得ることができる。プロトン酸基を有する水不溶性有機高分子化合物として、市販されている水不溶性の顔料分散剤を用いることも可能である。上記市販品としては、例えばディスパービッカー110、ディスパービッカー111、ディスパービッカー171、ディスパービッカー174、BYK-P104（ビッケミー製）、ソルスパース26000、ソルスパース32000（アビシア製）等を挙げることができる。これらのプロトン酸を有する有機高分子化合物の使用量にも特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モル当りプロパン酸性基が0.05～20モルの比となるように有機高分子化合物を使用するのが好ましく、0.1～10モル使用するの



が更に好ましい。

#### 【0021】

本発明において使用するチオール化合物及び／又はジスルフィド化合物（D）としては、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-メチレンチオールなどのチオール化合物、ジエチルジスルフィド、ジブチルジスルフィド等のアルキルジスルフィド類、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド等の芳香族ジスルフィド類、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類などのジスルフィド化合物をあげることができ、また $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等を併用してもよい。これらは公知の化合物であり、その多くは一般に市販されている。これらの化合物の使用量にも特に限定はないが、アニリン又はその誘導体1モル当り $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ モル使用するのが好ましく、 $2.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1}$ モル使用するのが更に好ましい。

#### 【0022】

本発明に従ってアニリン又はその誘導体を酸化重合させる方法については、前記反応成分を使用することも必須の要件とする以外は従来通りの方法を採用することができ、その他の汎用添加剤も本発明の目的を損なわない限り、従来通りとすることができる。本発明の重合媒体は、水及び有機溶媒といった2種類の液体媒体を溶媒として用いる。上記有機溶媒としては、アニリン又はその誘導体とを溶解し、非水溶性であれば特に限定されず、その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル等のエステル類が挙げられ、このうち好ましくは、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類及びハロゲン化炭化水素類であり、特に好ましくは、安価で毒性の低いトルエン及びキシレンである。上記有機溶媒は、2種以上を混合して用いても良い。液体媒体の使用量としては攪拌可能な量であれば良く、通常は、アニリン又はその誘導体に対して、1～500重量倍量用いられ、好ましくは2～300重量倍量である。ここで、有機溶剤の使用量は、水に対して、1～30重量倍量用いられ、好ましくは、1～10重量倍量用いられる。

#### 【0023】

上記混合層でポリアニリンを調製する際、相間移動触媒を添加しても良い。相間移動触媒としては、一般に相間移動触媒として用いられているものであれば特に限定されないが、具体的には、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムアイオダイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハライド類；テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド類のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド類；メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド類のテトラアルキルホスホニウムハライド類；12-クラウン4, 15-クラウン-5, 18-クラウン-6等のクラウンエーテル類等が挙げられ、このうち反応後の触媒の除去等の取り扱い易さの点でテトラアルキルアンモニウムハライド類が好ましく、特に工業的に安価に入手できるテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド又はテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライドが好ましい。相間移動触媒の量は、特に限定されないが、アニリン又はその誘導体に対して、通常、0.0001モル倍量以上、好ましくは0.005モル倍量以上用いられるが、相間移動触媒を過剰に用いすぎると反応終了後の単離、精製工程が困難になるため、通常、5モル倍量以下、好ましくは、等モル量以下の範囲で用いられる。反応温度には特に制限はないが、好ましくは-10～80℃である。

#### 【0024】

本発明に従って酸化重合されたポリアニリンは収率が非常に高く、通常は80%以上であり、またその電気伝導度は $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 以上である。本発明の有機溶媒に安定的に分散するポリアニリンは、以下操作を行うことにより単離できる。

(a) 上記反応溶液から有機溶媒を蒸発等により除去して、ポリアニリンを沈殿させた後、水を除去することによりポリアニリンを単離する方法。

(b) 上記反応溶液に水および／または極性有機溶媒を添加し、有機層および水層に分離した反応溶液から水層のみを除去することにより有機溶媒に分散しているポリアニリンを単離する方法。

(c) 上記反応溶液に極性有機溶媒を過剰量添加してポリアニリンを沈殿させた後、ろ過またはデカンテーション等により溶媒を除去することによりポリアニリンを単離する方法。好ましい単離方法は(a)、(b)法であり、より好ましくは(b)法である。

また、ポリアニリン分散液は、前記(b)法に加えて以下操作を行うことによっても調製できる。

(d) (a)または(c)で単離されたポリアニリンをアニリン又はアニリン誘導体を酸化重合する際に用いた有機溶媒に分散させる方法。

(e) (b)法で調製されたポリアニリン分散液に分散液を調製する際に用いた有機溶媒及び／またはこの有機溶媒と相溶する有機溶媒を添加する方法。

上記ポリアニリン分散液を調整する際、サンドミル、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ヘンシェルミキサー、ジェットミル等の分散機を用いても良い。

#### 【0025】

本発明によれば、以上のようにして得た(A)、(B)及び／又は(C)、(D)成分を含む有機溶媒(E)の分散液を導電基板上に通常の方法(例えば公知の湿式成膜法によって透明導電膜を有する基板上に導電性ポリアニリン薄膜を形成できる。湿式成膜法としては、特に制限はなく例えば、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、ブレードコート法、バーコート法等が挙げられる。)で例えば0.01~100  $\mu\text{m}$ 厚に塗布して本発明に係る導電基板を得ることができる。分散液中の各成分の濃度には特に限定はないが、ポリアニリン分散液の分散安定性、分散液から形成されるポリアニリン薄膜の導電性及び強度の観点から、ポリアニリン(A) 0.01~90重量%、スルホン酸0~80重量%、プロトン酸基を有する有機重合体(C) 0~80重量%、チオール化合物及び／又はジチオール化合物(D) 0.01~20重量%であるのが好ましい。

#### 【0026】

本発明のポリアニリン分散液を塗布する導電基板としては、従来通り、例えば金属；表面に導電膜を有するガラスまたは樹脂基板等などを用いることができる。金属としては、白金を除く金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン等の金属などを用いることができる。樹脂基板としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリイミド、トリアセチルセルロースなどを用いることができる。表面に設ける導電膜としては、白金を除く金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン等の金属、酸化ルテニウム、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化スズ、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛、スズがドーピングされた酸化インジウム等の導電性金属酸化物、炭素等が挙げられる。導電膜の厚さは、好ましくは0.01~10  $\mu\text{m}$ 程度である。導電膜を設けるための方法も従来通りとすることができ、例えば塗布法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレーパイロリシス法、化学気相成長法(CVD)、ゾルゲル法等が挙げられる。

#### 【0027】

本発明の導電基板は、上記例示した導電基板にポリアニリン分散液を塗布することによって得られるが、上記非導電性基板である、ガラス又は樹脂基板に直接ポリアニリン分散

液を塗布したものを導電基板として用いても良い。

#### 【0028】

本発明に従った導電基板は従来の白金薄膜を有する対向電極に代えて光電交換素子や色素増感太陽電池に用いることができる。

#### 【0029】

以下、図1に示す光電変換素子および色素増感太陽電池について更に説明する。

光電極14は、透明基板11と透明導電膜12と酸化物半導体多孔質膜13により構成されている。透明基板11は、ガラス板、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレンスルフィド、環状オレフィンポリマー、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、トリアセチルセルロースなどの樹脂基板を用いることができ、光透過性が良好なものが良い。

#### 【0030】

透明導電膜12は、アンチモンやフッ素がドーパされた酸化スズ、アルミニウムやガリウムがドーパされた酸化亜鉛、スズがドーパされた酸化インジウム等の導電性金属酸化物が挙げられる。導電膜の厚さは、好ましくは0.01～10 $\mu$ m程度である。導電膜を設けるための方法も従来通りとすることができ、例えば塗布法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレーパイロリシス法、化学気相成長法(CVD)、ゾルゲル法等が挙げられる。

#### 【0031】

酸化物半導体多孔質膜13は、酸化物半導体微粒子の分散液を透明導電膜12上に塗布することによって得られる。酸化物半導体微粒子としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ等が挙げられ、単独又は2種以上混合して用いても良い。酸化物半導体微粒子の分散液は、上記半導体微粒子と分散媒をサンドミル、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ヘンシェルミキサー、ジェットミル等の分散機で混合することにより得られる。また、分散液中の微粒子の再凝集を防ぐために、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などを添加しても良い。また、分散液の増粘を目的としてポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、セルロース系の増粘剤など、各種増粘剤を添加することもできる。

半導体微粒子分散液として市販品（昭和電工（株）製酸化チタンペーストSP100、SP200など）を用いることも可能である。半導体微粒子の分散液を透明導電膜に塗布する方法としては、例えば公知の湿式成膜法を用いることができる。湿式成膜法としては、特に制限はなく例えば、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、ブレードコート法、バーコート法等が挙げられる。

#### 【0032】

また、酸化物半導体微粒子の分散液を透明導電膜上に塗布後、微粒子間の電子的なコンタクトの向上、透明導電膜との密着性の向上、膜強度の向上を目的として加熱処理、化学処理、プラズマあるいはオゾン処理を行うことが好ましい。加熱処理の温度としては、好ましくは40℃～700℃であり、より好ましくは40℃～650℃である。また、処理時間としては特に制限はないが、通常は10～24時間程度である。化学処理としては、四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理、カルボン酸誘導体を用いた化学吸着処理、三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理等が挙げられる。

#### 【0033】

また、上記酸化物半導体多孔質膜13に光増感色素を担持させた光電変換素子が色素増感太陽電池である。光増感色素としては、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つ色素であれば特に限定されなく、金属錯体又は有機色素等を用いることができる。具体的には、ピピリジン構造やターピリジン構造などの配位子が配位したルテニウム錯体色素、ボルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素等を用いることができる。担持させる方法に特に制限はないが、上記色



素を、例えば水、アルコール類に溶解させ、色素溶液に上記多孔質膜 13 を浸漬するか、又は色素溶液を上記多孔質膜に塗布することにより、担持させる。

#### 【0034】

電解質層 16 を形成させるための電解液としては、酸化還元対を含む有機溶媒やイオン性液体などを用いることができる。前記有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。また、イオン性溶体としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩（大野弘幸、工業材料、48, 39（2000）、大野弘幸編「イオン性液体—開発の最前線と未来—」CMC出版（2003））等が挙げられ、好ましくはイミダゾリウムカチオンとヨウ化物イオン又はピストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンである。

#### 【0035】

電解液に含まれるレドックス対は、特に限定はなく、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどを用いることができる。例えばヨウ素とLiI、NaI、KI等の金属ヨウ化物、ヨウ素と4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩などのヨウ素／ヨウ化物イオン対や臭素とLiBr、NaBr、KBr等の金属臭化物、臭素と4級イミダゾリウム化合物の臭化物塩、4級ピリジニウム化合物の臭化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物の臭化物塩などの臭素／臭化物イオン、フェロシアン酸塩—フェリシアン酸塩、フェロセン—フェリシニウム塩等の金属錯体、ジスルフィド化合物とメルカプト化合物の硫黄化合物、ヒドロキノンとキノンなどが挙げられる。好ましくは、ヨウ素とヨウ化物塩のレドックス対が好ましい。これらレドックス対は、単独でも2種以上混合して用いても良い。前記電解液には、電子の受け渡しを効率よく行うための添加剤として、4-tert-ブチルピリジンやN-メチルベンズイミダゾールを添加しても良い。また、上記電解液に適当なゲル化剤を添加して電解液をゲル化してもよい。

また、電解質層 16 を電解液に替えてp型半導体などの固体の正孔輸送材料を用いることもできる。前記p型半導体としては、例えばヨウ化銅、チオシアン化銅などの一価銅化合物が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

#### 【0037】

#### 標準例 1、実施例 1 及び比較例 1～3

#### ポリアニリントルエン分散液 1 の調製

トルエン 100 g に、表 I に示すようにアニリン 2 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.8 g、ポリアクリル酸誘導体（ソルスパス 26000、アビシア製）0.5 g、ドデカンチオール 0.1 g を溶解させ、これに 6N 塩酸 3.6 mL を溶解させた蒸留水 50 g を加えた。この混合溶液を 5℃以下に冷却した後、過硫酸アンモニウム 5 g を溶解させた蒸留水 30 g を添加した。5℃以下の温度を保ちながら、6時間アニリンを酸化重合させ、その後、トルエン 50 g、ついでメタノール水混合溶媒（水／メタノール＝2／3（重量比））を加え攪拌を行った。攪拌終了後、有機（トルエン）層と水層に分離した反応溶液のうち、水層のみを除去することによりポリアニリントルエン分散液 1 を得た。分散液を一部採取し、トルエンを真空留去したところ分散液中に 2.5 重量%（アニリン含有量 1.3 重量%）含まれていることがわかった。また、この分散液を孔径 1.0 μm のフィルターでろ過したところ目詰まりすることはなかった。上記分散液は室温 3 ヶ月経過した後も凝集、沈殿することなく安定であった。元素分析からドデシルベンゼンスルホン酸のアニリンモノマーユニットあたりに対するモル比は 0.45 であった。得られたポリアニリンの収率は 96% だった。また、分散液からトルエンを真空留去し、圧縮成型機でペレットを作製し 4 端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、 $0.25 \text{ Scm}^{-1}$  であった。



【0038】

ポリアニリントルエン分散液2の調製

トルエン100gに、表1に示すようにアニリン2g、ドデシルベンゼンスルホン酸2.8g、ポリアクリル酸誘導体（ソルスパス26000、アビシア製）0.5g、ドデカンチオール0.1gを溶解させ、これに6N 塩酸3.6mLを溶解させた蒸留水50gを加えた。この混合溶液を5℃以下に冷却した後、過硫酸アンモニウム5gを溶解させた蒸留水30gを添加した。5℃以下の温度を保ちながら、6時間アニリンを酸化重合させ、その後、トルエンを真空留去した。水中に形成されたポリアニリン沈殿物を濾過後、水洗浄することによりポリアニリンを得た。得られたポリアニリンをトルエン150gに分散させた後、水層を除去することによりポリアニリントルエン分散液2を得た。分散液を一部採取し、トルエンを真空留去したところ分散液中にポリアニリンが2.5重量%（アニリン含有量1.3重量%）含まれていることがわかった。また、この分散液を孔径1.0μmのフィルターでろ過したところ目詰まりすることはなかった。上記分散液は室温3ヶ月経過した後も凝集、沈殿することなく安定であった。元素分析からドデシルベンゼンスルホン酸のアニリンモノマーユニットあたりに対するモル比は0.45であった。ポリアニリンの収率は97%であった。また、分散液からトルエンを真空留去し、圧縮成型機でペレットを作製し4端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、 $0.25\text{Scm}^{-1}$ であった。

【0039】

ポリアニリントルエン分散液3の調製

ポリアクリル酸誘導体を使用せずに、ポリアニリントルエン分散液2と同じ方法でポリアニリントルエン分散液3を得た。分散液を一部採取し、トルエンを真空留去したところ分散中にポリアニリンが2.1重量%（アニリン含有量1.3重量%）含まれていることがわかった。また、この分散液を孔径1.0μmのフィルターでろ過したところ目詰まりすることはなかった。上記分散液は室温3ヶ月経過した後も凝集、沈殿することなく安定であった。元素分析からドデシルベンゼンスルホン酸のアニリンモノマーユニットあたりに対するモル比は0.45であった。ポリアニリンの収率は95%であった。また、分散液からトルエンを真空留去し、圧縮成型機でペレットを作製し4端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、 $0.25\text{Scm}^{-1}$ であった。

【0040】

ポリアニリントルエン分散液4の調製

ドデシルベンゼンスルホン酸を使用せずに、ポリアニリントルエン分散液2と同じ方法でポリアニリントルエン分散液4を得た。分散液を一部採取し、トルエンを真空留去したところ分散中にポリアニリンが1.9重量%（アニリン含有量1.3重量%）含まれていることがわかった。また、この分散液を孔径1.0μmのフィルターでろ過したところ目詰まりすることはなかった。上記分散液は室温3ヶ月経過した後も凝集、沈殿することなく安定であった。ポリアニリンの収率は96%であった。また、分散液からトルエンを真空留去し、圧縮成型機でペレットを作製し4端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、 $0.20\text{Scm}^{-1}$ であった。

【0041】

ポリアニリントルエン分散液5の調製

ポリアクリル酸誘導体とドデカンチオールを使用せずに、ポリアニリントルエン分散液1を調製する同じ方法で酸化重合を行った。トルエンを真空留去し、ポリアニリンの沈殿物と緑色懸濁水を得た。沈殿物をろ別し、水洗浄したところ緑色のろ液が得られ単離精製することが困難であった。そこで、トルエン及び水を真空留去し、水洗浄、乾燥することにより固体状ポリアニリンを得た。トルエンにポリアニリンを2.5重量%濃度になるように添加し、室温下で24時間攪拌を行った。この分散液を6時間静置したところポリアニリンの一部が沈殿した。得られた分散液から沈殿物を除去することによりポリアニリントルエン分散液5を得た。分散液5の一部採取し、トルエンを真空留去したところポリア

ニリンの濃度は0.6重量%であった。また、分散液5を孔径1.0  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過したところすぐ目詰まりした。分散液5を室温3ヶ月放置したところ、ポリアニリンの沈殿物が形成された。固体状ポリアニリンの元素分析からドデシルベンゼンスルホン酸のアニリンモノマーユニットあたりに対するモル比は0.55であり、収率は85%であった。また、固体状ポリアニリンを圧縮成型機でペレットを作製し4端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、0.20  $\text{Scm}^{-1}$ であった。

#### 【0042】

##### ポリアニリントルエン分散液6の調製

過硫酸アンモニウムの使用量を5.0 gから2.5 gとした以外は、ポリアニリントルエン分散液1を調製する同じ方法で酸化重合を行った。トルエンを真空留去し、ポリアニリンの沈殿物と緑色懸濁水を得た。沈殿物をろ別し、水洗浄したところ緑色のろ液が得られ単離精製することが困難であった。そこで、トルエン及び水を真空留去し、水洗浄、乾燥することにより固体状ポリアニリンを得た。トルエンにポリアニリンを2.5重量%濃度になるように添加し、室温下で24時間攪拌を行った。この分散液を6時間静置したところ一部のポリアニリンが沈殿した。得られた分散液から沈殿物を除去することによりポリアニリントルエン分散液6を得た。分散液6の一部採取し、トルエンを真空留去したところポリアニリンの濃度は1.2重量%であった。また、分散液6を孔径1.0  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過したところ目詰した。分散液6を室温3ヶ月放置したところ、ポリアニリンの沈殿物が形成された。固体状ポリアニリンの元素分析からドデシルベンゼンスルホン酸のアニリンモノマーユニットに対するモル比は0.5であり、収率は35%であった。また、固体状ポリアニリンを圧縮成型機でペレットを作製し4端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、0.10  $\text{Scm}^{-1}$ であった。

#### 【0043】

##### ポリアニリントルエン分散液7の調製

ドデカンチオールを用いなかった以外はポリアニリントルエン分散液1を調製する同じ方法で酸化重合を行った。トルエンを真空留去後、水中に形成されたポリアニリン沈殿物を濾過、水洗浄した。得られたポリアニリンをトルエン150 gに分散させた後、水層を除去することによりポリアニリントルエン分散液を得た。分散液中ポリアニリンの一部は沈殿していた。分散液から沈殿物を除去することによりポリアニリントルエン分散液7を得た。分散液7の一部採取し、トルエンを真空留去したところ、ポリアニリンが0.8重量%含まれていることがわかった。また、分散液7を孔径1.0  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過したところ目詰まりをした。分散液7を室温3ヶ月放置したところ、ポリアニリンの沈殿物が形成された。元素分析及び電気伝導度測定は、重合終了時に単離精製されたポリアニリン沈殿物を真空乾燥した粉末を用いた。元素分析からドデシルベンゼンスルホン酸のアニリンモノマーユニットに対するモル比は0.45であり、収率は95%であった。また、圧縮成型機でペレットを作製し4端子法、室温下で電気伝導度を測定したところ、0.10  $\text{Scm}^{-1}$ であった。

#### 【0044】

【表 1】

表 I

	ポリアニリン 分散液 1	ポリアニリン 分散液 2	ポリアニリン 分散液 3	ポリアニリン 分散液 4	ポリアニリン 分散液 5	ポリアニリン 分散液 6	ポリアニリン 分散液 7
反応原料 (g)							
アニリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ドデシルベンゼンスルホン酸	2.8	2.8	2.8	-	2.8	2.8	-
ポリアクリル酸誘導体	0.5	0.5	-	0.5	-	-	0.5
ドデカンチオール	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
過硫酸アンモニウム	5.0	5.0	5.0	2.5	5.0	2.5	5
収率 (%)	97	96	95	96	85	35	95
溶解性 (重量%)	2.5(1.3)	2.5(1.3)	2.1(1.3)	1.9(1.3)	0.6	1.2	0.8
分散安定性	○	○	○	○	×	×	×
導電性 (Scm <sup>-1</sup> )	0.25	0.25	0.25	0.20	0.20	0.10	0.10

評価方法

分散性：ポリアニリントルエン分散液中のポリアニリンの濃度（重量％）、表 I 中の括弧内はアニリン含有量（重量％）  
分散安定性：ポリアニリントルエン分散液を室温下 3 ヶ月放置後目視で沈殿物が形成されたものを×、形成されなかったものを○とした。  
導電性：圧縮成型機で作製したペレットを 4 端子法で測定。

【 0 0 4 5 】

表 I の結果から明らかなように、本発明のポリアニリントルエン分散液 1 ～ 4 は、この分散液からトルエンを真空留去して得られた固体状ポリアニリンの導電性が、比較例の分散液 5 ～ 7 から得られるポリアニリンと同等以上であるにもかかわらず、トルエンに対する分散性及び分散安定性が優れていることがわかる。

#### 【0046】

#### 色素増感太陽電池の作製

##### 光電極の作製

透明導電性ガラス基板（ジオマテック社製、導電膜がスズドープした酸化インジウム、 $10\ \Omega/\square$ ）表面に、二酸化チタン粉末（P25、平均粒径25 nm、デグサ社製）とアセチルアセトン、蒸留水及び界面活性剤（Triton X100、Acros Organics社製）とを乳鉢で混合して作製したペーストを塗布、乾燥後、 $460^\circ\text{C}$ で45分間焼結することにより、透明導電性ガラス基板上に多孔質酸化チタン薄膜を形成させた。この多孔質酸化チタン薄膜を有するガラス基板をルテニウム錯体色素（シスー（ジチオシアナート）-N,N-ビス（2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシリッックアシッド）ルテニウム（II）錯体）のエタノール溶液（濃度 $3\times 10^{-4}\text{mol/L}$ ）に12時間浸漬させた。アセトニトリルで洗浄後、暗所、窒素気流下で乾燥することにより多孔質酸化チタン薄膜に増感色素を担持させ、光電極として用いた。

#### 【0047】

##### 電解液の調製

メトキシアセトニトリルにヨウ化リチウム（ $0.5\text{mol/L}$ ）、ヨウ素（ $0.05\text{mol/L}$ ）、 $\alpha$ -ブチルピリジン（ $0.5\text{mol/L}$ ）を溶解させて電解液として用いた。

#### 【0048】

##### 標準例1

透明導電性ガラス基板（ジオマテック社製、導電膜がスズドープした酸化インジウム、 $10\ \Omega/\square$ ）表面に、スパッタリング法で厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ の白金薄膜を形成させた。この電極を対向電極として用い、作製した光電極とを重ね合わせ、クリップで2箇所固定した。両電極間の間隙に調製した電解液を注入して標準セル1とした。

#### 【0049】

##### 実施例1

ポリアニリントルエン分散液1を透明導電性ガラス基板（ジオマテック社製、導電膜がスズドープした酸化インジウム、 $10\ \Omega/\square$ ）表面に塗布後、真空乾燥することによりポリアニリン膜を形成させた。ポリアニリン薄膜の膜厚は、標準例の白金膜と同程度とした。この電極を対向電極とする以外は標準例と同じ方法でセルを作製しセル1とした。

#### 【0050】

##### 比較例1

透明導電性ガラス基板（ジオマテック社製、導電膜がスズドープした酸化インジウム、 $10\ \Omega/\square$ ）を対向電極とする以外は標準例と同じ方法でセルを作製し比較例セル1とした。

#### 【0051】

##### 比較例2

ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）水分散液（バエイル社製バイトロンP）を透明導電性ガラス基板（ジオマテック社製、導電膜がスズドープした酸化インジウム、 $10\ \Omega/\square$ ）表面に塗布後、真空乾燥することによりポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）膜を標準例の白金膜と同程度の厚さで形成させた。この電極を対向電極とする以外は標準例と同じ方法でセルを作製し比較例セル2とした。

#### 【0052】

##### 比較例3

スルホン化ポリアニリン水溶液（アルドリッチ社製）を透明導電性ガラス基板（ジオマテック社製、導電膜がスズドープした酸化インジウム、 $10\ \Omega/\square$ ）表面に塗布後、真空乾燥することによりスルホン化ポリアニリン膜を標準例の白金膜と同程度の厚さで形成させた。この電極を対向電極とする以外は標準例と同じ方法でセルを作製し比較例セル3とした。

#### 【0053】

各試験セルについて75 Wハロゲンランプの光を上方から照射し（ランプとセル間の距



離は15 cm)、デジタルマルチメーターで光電流値（短絡電流）と光起電圧（開放電圧）を測定した。

【0054】

【表2】

表11

	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (mV)
標準例1	7.11	680
比較例1	2.45	520
比較例2	2.67	680
比較例3	0.75	630
実施例1	7.05	680

【0055】

表11の結果から明らかなように、実施例1のセルは、光照射下、白金薄膜を対向電極として用いた標準例1のセルと同等の光電流値、光起電力を示すのに対して、他の導電性高分子薄膜を対向電極として用いた比較例1～3では光電流値、光起電力が小さかった。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明によれば、導電性ポリアニリンの有機溶媒に安定な分散液を用いることによって、基板上に従来の白金薄膜を同等以上の性能を有する対向電極を安価に得ることができるので、色素増感太陽電池などに用いるのに有用である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】色素増感太陽電池の構成の一例を示す図面である。

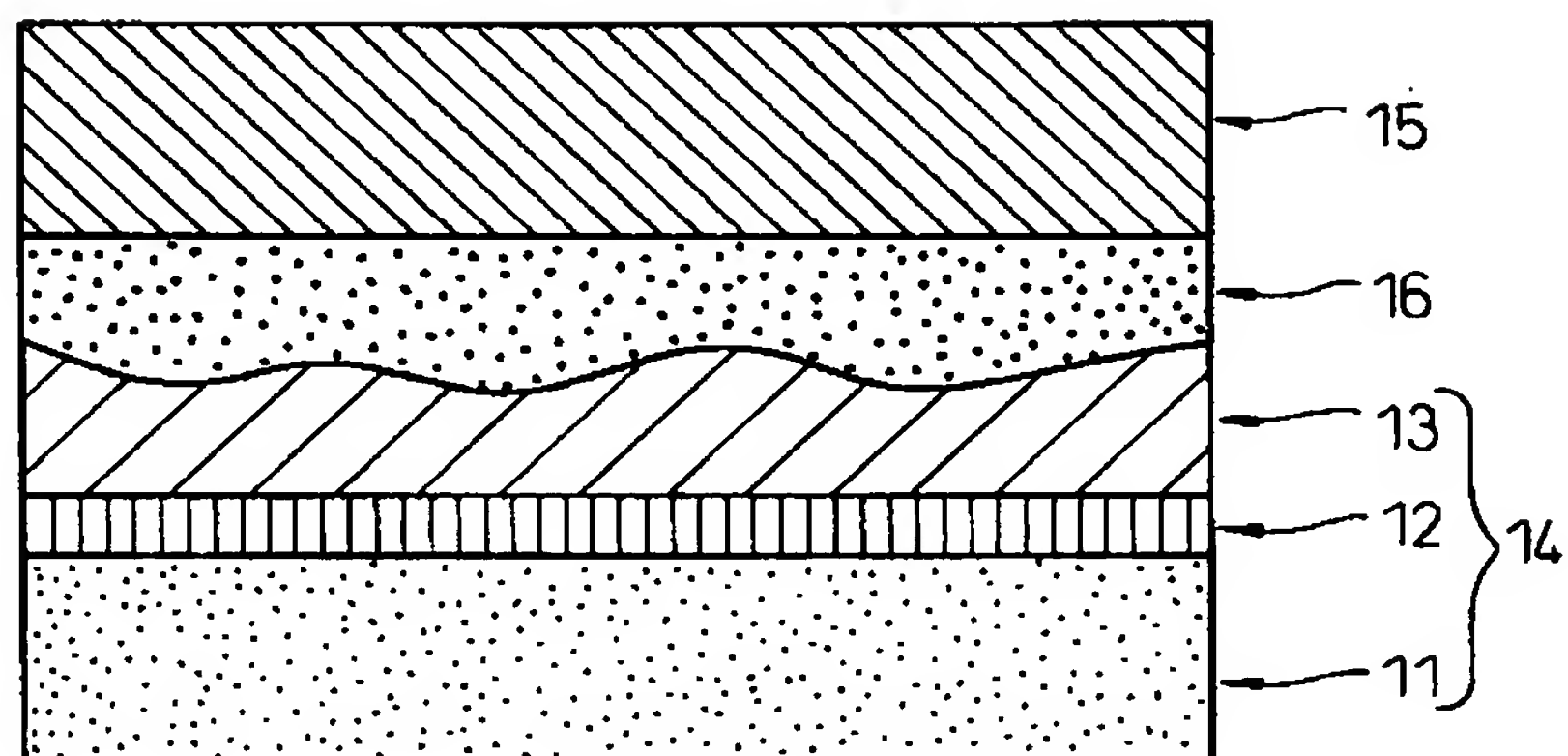
【符号の説明】

- 【0058】
- 11…透明基板
  - 12…透明導電膜
  - 13…酸化物半導体多孔質膜
  - 14…光電極
  - 15…対向電極
  - 16…電解質層

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



- 11…透明基板
- 12…透明導電膜
- 13…酸化物半導体多孔質膜
- 14…光電極
- 15…対向電極
- 16…電解質層

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価かつ高収率で容易に得ることができる、有機溶媒に安定的に分散した導電性ポリアニリンの分散液を用いて従来と同等以上の性能を有する導電基板を提供すること。

【解決手段】 (A) アニリン又はアニリン誘導体を重合させて得られるポリアニリン、(B) スルホン酸及び／又は(C) プロトン酸基を有する有機重合体、(D) チオール化合物及び／又はジチオール化合物並びに(E) スルホン酸(B)、プロトン酸基を有する有機重合体(C)並びにチオール化合物及び／又はジチオール化合物(D)を溶解する有機溶媒を含んでなる、有機溶媒(E)に安定的に分散した導電性ポリアニリン分散液を、導電基板上に塗布して得られる導電基板並びにそれを用いた導電基板、光電交換素子及び色素増感太陽電池。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 7 1 4

19900807

新規登録

東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜ゴム株式会社